

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-29145

(P2002-29145A)

(43) 公開日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-コード <sup>8</sup> (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-213778(P2000-213778)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 大村 雅也

兵庫県姫路市網干区新在家940

(72) 発明者 中塚 修志

兵庫県姫路市網干区糸子浜79-11

(72) 発明者 水元 清治

新潟県新井市新井30

(74) 代理人 100090686

弁理士 鎌田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク受像シート

(57) 【要約】

【課題】 インク吸収性、耐水性及び印字性に優れたインク受像シートを得る。

【解決手段】 基材と、この基材の少なくとも一方の面に形成された無機多孔質層と、この無機多孔質層上の有機多孔質層とでインク受像シートを構成する。無機多孔質層は、バインダー樹脂と無機粉粒体とを、前者/後者 = 2/100 ~ 50/100 (重量比) 程度の割合で含んでおり、有機多孔質層は、セルロース系樹脂、ビニル系重合体、ポリスルホン系重合体などで構成できる。前記無機多孔質層の平均孔径は0.1 ~ 20 μm程度、空孔率は35 ~ 70 %程度であり、有機多孔質層の平均孔径は0.1 ~ 5 μm程度、空孔率が20 ~ 70 %程度である。有機多孔質層は相転換法によるマイクロ相分離構造を有している。無機多孔質層と有機多孔質層との厚みの比は、前者/後者 = 0.5/1 ~ 10/1程度である。

(2)

特開2002-29145

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、この基材の少なくとも一方の面に形成された無機多孔質層と、この無機多孔質層上の有機多孔質層とで構成されているインク受像シート。

【請求項2】 無機多孔質層が、バインダー樹脂と無機粉粒体とを、前者/後者＝2/100～50/100（重量比）の割合で含む請求項1記載のインク受像シート。

【請求項3】 有機多孔質層が、セルロース系樹脂、ビニル系重合体及びポリスルホン系重合体から選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載のインク受像シート。

【請求項4】 無機多孔質層の平均孔径が0.1～20μm、空孔率が35～70％であり、有機多孔質層が相転換法によるマイクロ相分離構造を有し、かつ有機多孔質層の平均孔径が0.1～5μm、空孔率が20～70％である請求項1記載のインク受像シート。

【請求項5】 無機多孔質層の厚さが5～100μm、有機多孔質層の厚さが1～100μmであり、無機多孔質層と有機多孔質層との厚みの比が、前者/後者＝0.5/1～10/1である請求項1記載のインク受像シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方式におけるインクの吸収性、インク定着性、耐水性、印字性及び画像の耐久性に優れたインク受像シートに関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、フルカラー化が容易であり、低騒音で印字品質に優れている。また、インクジェットプリンターは低価格で、しかも高速化が容易であるため、コンピュータ用記録装置、ワードプロセッサ、コピー機などの印字・出力装置として広く用いられている。このようなインクジェット記録方式では、使用する記録シートのインク吸収性が低い場合、飛翔させたインク小滴の周辺にインクが飛散したり、記録終了後もインクが記録用シートの表面に長時間残り、装置の一部への接触、取り扱い者への接触や、記録シートの重ね合わせにより、記録部分が汚れる。また、高密度画像部では、多量に供給されたインクが吸収されないまま混合されるとともに流れ出し、不鮮明な画像となる。このため、記録用シートは、速やかにインクを吸収すること、及び高い定着性が要求される。

【0003】インクジェット記録方式において、耐水性を向上させるため、顔料を用いたインクが検討されている。しかし、染料インクと異なり、粒状の顔料インクではインク受容層に対する定着性ひいては耐水性が低下する。

【0004】特開平4-263982号公報には、基材

2

上に、酢酸セルロースからなる多孔質層を設け、その上に擬ペーマイトからなる色素の担持層を設けた記録シートが提案されている。このような記録シートでは、微細孔を有する擬ペーマイト層が色素を選択的によく吸着し、多孔質層が溶媒を吸収するため、色濃度が高く鮮明な印刷物が得られる。しかし、擬ペーマイト層の細孔が非常に小さいため、特に顔料インクを用いる場合に画像の耐久性が劣る。また、多孔質層の細孔も小さいため、溶媒の吸収性に劣る。

【0005】W098/25997では、セルロース誘導体、ビニル系重合体、ポリスルホン系重合体などで構成され、波長400nmの光線透過率が30％以上である多孔質膜が開示されており、前記多孔質膜がマイクロ相分離構造を有することが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、染料インク又は顔料インクであっても、インク吸収性、インク定着性、及び印字性に優れ、耐水性及び画像の耐久性が向上したインク受像シートを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討の結果、基材と、基材上の無機多孔質層と、この無機多孔質層上の有機多孔質層とでインク受像シートを構成すると、インク吸収性、インク定着性、印字性及び画像の耐久性を大幅に改善できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明のインク受像シートは、基材と、この基材の少なくとも一方の面に形成された無機多孔質層と、この無機多孔質層上の有機多孔質層とで構成されている。無機多孔質層は、バインダー樹脂と無機粉粒体とを、前者/後者＝2/100～50/100（重量比）程度の割合で含んでもよい。有機多孔質層は、セルロース系樹脂、ビニル系重合体、ポリスルホン系重合体などで構成できる。前記無機多孔質層の平均孔径は0.1～20μm程度、空孔率は35～70％程度であってもよい。有機多孔質層は相転換法によるマイクロ相分離構造を有し、有機多孔質層の平均孔径は0.1～5μm程度、空孔率が20～70％程度であってもよい。無機多孔質層と有機多孔質層との厚みの比は、0.5/1～100/1程度であってもよい。

【0009】

【発明の実施の形態】【基材】基材の材質については特に制限はなく、透明、半透明、及び不透明のいずれであってもよく、例えば、紙、塗工紙、不織布、プラスチックフィルムなどが挙げられる。プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、例えば、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体、ポリエステル（ポリエ

(3)

特開2002-29145

3

チレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレートなど)、ポリアミドなどが挙げられ、さらにこれらの共重合体、ブレンド物、架橋物を用いてもよい。

【0010】これらのフィルムのうち、通常、ポリオレフィン(特に、ポリプロピレンなど)、ポリエステル(特に、ポリエチレンテレフタレートなど)、ポリアミドなどが使用され、特に、機械的強度、作業性などの点からポリエステル(特にポリエチレンテレフタレートなど)が好ましい。

【0011】プラスチックフィルムなどの基材には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料などの慣用の添加剤を添加してもよい。また、無機多孔質層との接着性を改善するため、コロナ放電処理やアンダーコート処理などの表面処理を行ってもよい。

【0012】基材の厚みは、通常、20~200 $\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択でき、好ましくは50~170 $\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは80~150 $\mu\text{m}$ 程度である。

【無機多孔質層】無機多孔質層は、通常、無機粉粒体とバインダー樹脂とで構成される。無機粉粒体としては、例えば、シリカ、石英粉、ガラスビーズ、ガラス粉、ガラスフレークなどの酸化ケイ素；ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、アルミノケイ酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、ケイ酸土、ウォラストナイト、焼成珪成土などのケイ酸塩；酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム(アルミナなど)、酸化鉄などの金属酸化物；セリサイトなどの鉱物質基材；ホワイトカーボンなどの炭素質基材；炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの金属炭酸塩；硫酸バリウムなどの金属の硫酸塩；水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物；アルミニウム粉、鉄粉などの金属粉；炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素などのセラミックス；ゼオライト(合成ゼオライトなど)などが例示できる。このような無機粉粒体は、顔料として機能させてもよい。好ましい無機粉粒体は、前記例示の金属酸化物(酸化アルミニウムなど)、金属炭酸塩、金属水酸化物などである。無機粉粒体は1種又は2種以上適宜選択して併用可能である。

【0013】無機粉粒体の平均粒径は、0.1~10 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~5 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.1~2 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0014】また、無機多孔質層は、前記無機粉粒体に加えて、有機系粉粒体を含んでもよい。有機系粉粒体としては、各種樹脂[アミノ樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル系樹脂[ポリメタクリル酸などの(メタ)アクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系樹脂な

ど]、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ペンゾグアナミン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂など]の粉粒体などが使用できる。このような有機粉粒体の平均粒径は、無機粉粒体の平均粒径と同程度の範囲から選択できる。

【0015】バインダー樹脂としては、特に制限されず、種々の樹脂や高分子などが使用できるが、水性インクを使用するインクジェット記録方式においては、親水性高分子(親水性樹脂)などが好ましい。親水性高分子としては、例えば、親水性天然高分子又はその誘導体(アルギン酸ナトリウム、アラビアゴムなど)、セルロース誘導体(セルロースエステル類、カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエーテル類など)、ビニルアルコール系重合体(ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体など)、酢酸ビニル系共重合体(酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体など)、ポリアルキレンオキサ이드(ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体など)、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する重合体又はその塩[アクリル系重合体(ポリ(メタ)アクリル酸又はその塩(アンモニウム、ナトリウムなどのアルカリ金属塩)、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸共重合体、ビニルエーテル系重合体(ポリビニルC<sub>4-11</sub>アルキルエーテル、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体など)、スチレン系重合体(スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなど)、ポリビニルスルホン酸ナトリウムなど]、窒素含有重合体(又はカチオン性ポリマー)又はその塩[ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩酸塩、ポリビニルピリジン、ポリビニylimidazole、ポリエチレンジイミン、ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ウレタン系樹脂など]などが挙げられる。これらの親水性高分子は単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。

【0016】好ましいバインダー樹脂は、セルロース誘導体(特にヒドロキシエチルセルロースなど)、ビニルアルコール系重合体(特にポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコールなど)、ビニルエステル系重合体(特に酢酸ビニル系共重合体など)、ポリビニルピロリドン、ウレタン系樹脂などである。

【0017】また、前記親水性高分子のうち、(1)ポリオキシアルキレン単位、(2)アセトアセチル基、(3)カルボキシル基、(4)酸無水物基および(5)アミノ基から選択された少なくとも1つの官能基を有する高分子も好ましい。

【0018】前記ビニルエステル系重合体(酢酸ビニル系共重合体など)は、ビニルエステル(酢酸ビニルな

(4)

特開2002-29145

5

ど)と他の共重合性モノマー〔親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホン酸基やこれらの塩、ヒドロキシル基、エーテル基など)を有する親水性モノマーなど〕との共重合体であり、その部分ケン化物(例えば、ケン化度10~90%程度の部分ケン化物)なども含まれる。

【0019】(1)オキシアルキレン単位を有する親水性高分子において、オキシアルキレン単位を有する好ましいモノマーには、オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位であるビニル単量体である(メタ)アクリレート、特にポリオキシアルキレン(メタ)アリルエーテル(なかでもポリオキシエチレンアリルエーテル)が含まれる。

【0020】酢酸ビニル系共重合体において、共重合性モノマーの割合は、画像の鮮明性を損なわない範囲で選択でき、例えば、モノマー全体の0.1~50モル%、好ましくは1~30モル%、さらに好ましくは2.5~25モル%(例えば、3~20モル%)程度である。

【0021】なお、酢酸ビニルとポリオキシアルキレン単位を有するビニル単量体との共重合体(変性酢酸ビニル系樹脂)は、例えば、日本合成化学(株)から商品名「OKS-7158G」などとして入手できる。

【0022】(2)アセトアセチル基変性親水性高分子には、ヒドロキシル基を有する親水性高分子とアセト酢酸エステルとの反応により生成するアセトアセチル基含有親水性高分子、例えば、アセトアセチル基変性酢酸ビニル系共重合体(アセトアセチル基含有ポリビニルアルコール、アセトアセチル基含有セルロース誘導体など)が含まれる。

【0023】(3)カルボキシル基変性親水性高分子には、(3a)カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、例えば、ビニルエステル(酢酸ビニルなど)とカルボキシル基含有不飽和単量体(メタ)アクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸などのジカルボン酸又はこれらの酸無水物もしくはモノアルキルエステルなど)との共重合体の部分ケン化物、例として、スチレン(メタ)アクリル酸共重合体、酢酸ビニル(メタ)アクリル酸共重合体などのケン化物など、(3b)カルボキシル基含有多糖類、例えば、カルボキシC<sub>12-14</sub>アルキルセルロース、カルボキシメチルデキストランなどが含まれる。

【0024】(4)酸無水物基含有親水性高分子には、アルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体などが含まれる。

【0025】(5)アミノ基含有親水性高分子には、ポリアミド-ポリアミン、ポリビニルアミン、ポリ(N-ビニルホルムアミド)の部分加水分解物、アミノ基含有多糖類などが挙げられる。

【0026】また、前記ウレタン系樹脂は、芳香族ジ

6

ソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネートなど)、芳香脂族ジイソシアネート(例えば、キシリレンジイソシアネートなど)、脂環式ジイソシアネート(例えば、イソボロンジイソシアネートなど)、及び脂族ジイソシアネート(例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートなど)から選択された少なくとも1つのジイソシアネート成分と、ポリエステルポリオール(C<sub>2-10</sub>アルキレンジオール及びポリオキシC<sub>2-10</sub>アルキレングリコールから選択された少なくとも一種の脂族ジオールとアジピン酸などのC<sub>6-10</sub>脂族ジカルボン酸との反応により得られたポリエステルジオール、カプロラクトンなどのラクトンから誘導されたポリエステルジオールなど)、ポリエーテルポリオール(ポリエーテルジオールなど)、及びポリカーボネートポリオール(ポリカーボネートジオールなど)から選択された少なくとも1つのポリオール成分との反応により得られるウレタン系重合体で構成できる。前記反応には、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用してもよい。ウレタン系重合体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0027】ウレタン系樹脂は、水溶液、水性エマルジョンとして用いてもよい。ウレタン系樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、ウレタン系樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、ウレタン系樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基などのイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、ウレタン系樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。ウレタン系樹脂としては、通常、第3級アミノ基を有するカチオン型ウレタン系樹脂が用いられる。前記第3級アミノ基はハロゲン化アルキルなどと4級アンモニウム塩を形成してもよい。このようなカチオン型のウレタン系樹脂としては、例えば、パーマリンUC-20(三洋化成(株)製)などを使用してもよい。

【0028】バインダー樹脂と無機系粉粒体との割合は、無機多孔質層を形成可能な範囲、例えば、1/100~100/100(重量比)程度の広い範囲から選択でき、通常、2/100~50/100(重量比)、好ましくは3/100~30/100(重量比)程度である。

【0029】前記無機多孔質層において、平均孔径は0.1~20μm、好ましくは1~15μm、さらに好ましくは3~10μm程度である。平均孔径が0.1μm未満では、インクを速やかに吸収するのが困難となり、インク受像シート表面での乾燥状態を即座に得られない虞がある。また、平均孔径が20μmを越えると、無機多孔質層の強度、ひいてはインク受像シートの強度が低下する虞がある。

【0030】無機多孔質層の空孔率は35~70%、好ましくは40~60%程度である。空孔率が35%未満では、インクを吸収する表面積が少ないため、インクに

(5)

特開2002-29145

7

対する吸収能が低く、70%を超えると、無機多孔質の強度、ひいてはインク受像シートの強度が低下する虞がある。

【0031】無機多孔質層の厚さは、特に制限されず、用途に応じて選択でき、例えば、1~100 $\mu$ m（例えば、5~100 $\mu$ m）、好ましくは2~70 $\mu$ m、さらに好ましくは5~50 $\mu$ m程度である。無機多孔質層の膜厚が小さすぎると、インクに対する吸収能が低く、インク受像シート表面での乾燥状態を速やかに得られない虞が生じる。

【有機多孔質層】有機多孔質層は、マイクロ相分離構造、特に相転換法によるマイクロ相分離構造を有していてもよい。このマイクロ相分離構造は、流延した樹脂溶液の組成変化により相分離したゲル相の凝固により形成され、形成される細孔の形状は、通常、不定形であり、不規則で非円形である。

【0032】前記有機多孔質層を構成する樹脂としては、前記構造を有する限り、特に制限されず種々の樹脂（熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂）が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。以下の樹脂又は重合体などが例示できる。

【0033】セルロース系樹脂（セルロース誘導体）：セルロースエステル、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレートなどの有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロースなどの無機酸エステル；硝酸酢酸セルロースなどの混酸エステルなど

【0034】セルロースエーテル、例えば、 $C_{1-6}$ アルキルセルロース、ベンジルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、シアノエチルセルロースなど

【0035】ビニル系重合体：オレフィン系重合体、例えば、オレフィン類の単独又は共重合体（ポリ1-ブテン、ポリイソブテン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-プロピレン共重合体など）、オレフィン類と共重合性単量体との共重合体（エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）

【0036】ハロゲン含有ビニル重合体、例えば、ハロゲン含有ビニル単量体の単独又は共重合体（ポリビニルクロライドなど）、ハロゲン含有ビニル単量体と共重合性単量体との共重合体（塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン-（メタ）アクリル酸共重合体、塩化ビニリデン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体など）

【0037】ビニルエステル系重合体又はその誘導体、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、エチ

8

レン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセター系重合体（ポリビニルフォルマール、ポリビニルアセター、ポリビニルブチラールなど）

【0038】スチレン系重合体、例えば、芳香族ビニル単量体（スチレン系単量体）の単独又は共重合体（ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）など）、芳香族ビニル単量体と共重合性単量体との共重合体（スチレン-（メタ）アクリル酸 $C_{1-6}$ アルキルエステル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-マレイミド共重合体など）

アリールアルコール系重合体（アリールアルコール- $C_{1-6}$ アルキルビニルエーテル共重合体など）、ポリビニルケトン類、ポリビニルエーテル類など

（メタ）アクリル系重合体、例えば、（メタ）アクリル系単量体〔（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル単量体など〕の単独又は共重合体、（メタ）アクリル系単量体と共重合性単量体〔ビニルエステル系単量体、複素環式ビニル系単量体、芳香族ビニル単量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体などのビニル系単量体〕との共重合体

【0039】ポリスルホン系重合体：ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなど

【0040】ポリオキシド系重合体：ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体など

【0041】ポリアミドおよびポリイミド系重合体：ポリアミド（ナイロン6、ナイロン66など）、ポリエステルアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドなど

【0042】ポリエステル系重合体（飽和ポリエステルなど）：ポリ $C_{2-6}$ アルキレンテレフタレート（ポリブチレンテレフタレートなど）、ポリ $C_{2-6}$ アルキレンフタレート（ポリブチレンテレフタレート）を主たる成分とするホモポリエステル又はコポリエステル（ジオール成分及びテレフタル酸の少なくとも一部が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどの $C_{1-6}$ アルカンジオール、ポリオキシ $C_{1-6}$ アルキレングリコール、シクロヘキサジメタノールなどのジオール成分、フタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物、アジピン酸などの $C_{6-12}$ 脂肪族ジカルボン酸などの他のジオール又はジカルボン酸成分で置換したコポリエステルなど）

【0043】ポリカーボネート：芳香族ポリカーボネート（ビスフェノールA型ポリカーボネートなど）

【0044】他の重合体：熱可塑性ウレタン系重合体（ジオール成分としてポリエステルジオール、ポリエーテルジオールなどを用いたポリウレタンなど）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンイミンなど

これらの樹脂又は重合体は単独でまたは二種以上混合し

(6)

特開2002-29145

9

10

て使用できる。

【0045】好ましい樹脂には、セルロース誘導体、ビニル系重合体およびポリスルホン系重合体から選択された少なくとも一種の樹脂が含まれる。

【0046】ビニル系重合体のうち、(メタ)アクリロニトリル系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体が好ましい。すなわち、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル系単量体から選択された少なくとも一種の(メタ)アクリル系単量体の単独又は共重合体、この(メタ)アクリル系単量体と他の共重合性単量体【ビニルエステル系単量体、複素環式ビニル系単量体、芳香族ビニル系単量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体などから選択された少なくとも一種の単量体】との共重合体が好ましい。

【0047】(メタ)アクリロニトリル系重合体には、ポリアクリロニトリル、(メタ)アクリロニトリルと共重合性単量体との共重合体が含まれる。前記共重合性単量体としては、例えば、ビニルエステル系単量体(酢酸ビニルなど)、(メタ)アクリル系単量体[(メタ)アクリル酸などの(メタ)アクリル酸 $C_{1-10}$ アルキルエステル；ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレートなどのモノ又はジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド又はその誘導体など]、複素環式ビニル系単量体(ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾールなどの窒素原子、酸素原子およびイオウ原子から選択された少なくとも一種のヘテロ原子を含む5〜6員複素環式ビニル系単量体など)、芳香族ビニル系単量体(スチレンなど)、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体(イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、これらの低級アルキルエステル、マレイミド、N-アルキルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど)などが例示できる。これらの共重合性単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0048】好ましい共重合性単量体には、ビニルエステル系単量体(酢酸ビニルなど)、(メタ)アクリル系単量体[(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸 $C_{1-10}$ アルキルエステル、 $C_{1-10}$ アルキルアミノ- $C_{1-10}$ アルキル(メタ)アクリレートなど]、窒素含有複素環式ビニル系単量体(ビニルピロリドンなど)又はこれらの組み合わせが含まれる。

【0049】(メタ)アクリロニトリル系共重合体としては、例えば、アクリロニトリル-ビニルピロリドン共重合体、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル- $C_{1-10}$ アルキル(メタ)アクリレート共重合体(アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体など)、アクリロニトリル-ビニルピロリドン- $C_{1-10}$ アルキル(メタ)アクリレート共重合体、アクリロニトリル-酢酸ビニル- $C_{1-10}$ アルキル(メタ)アクリ

レート共重合体、アクリロニトリル-(メタ)アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸共重合体、アクリロニトリル- $C_{1-10}$ アルキル(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸共重合体などが例示できる。

【0050】(メタ)アクリル酸エステル系重合体としては、前記(メタ)アクリル酸エステルの単独又は共重合体【例えば、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸 $C_{1-10}$ アルキルエステルの単独又は共重合体】、(メタ)アクリル系単量体と共重合性単量体(ビニルエステル系単量体、芳香族ビニル系単量体、重合性不飽和ジカルボン酸又はその誘導体など)との共重合体【例えば、(メタ)アクリル酸 $C_{1-10}$ アルキルエステル-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸 $C_{1-10}$ アルキルエステル-(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体など】などが例示できる。

【0051】前記有機多孔質層は、水性インクに対する濡れ性が高く、孔中に水性インクが侵入するに十分な親水性表面を有するものであってもよい。このような有機多孔質層は、親水性樹脂で構成できる。なお、親水性樹脂とは、接触角が $80^\circ$ 未満(好ましくは $0^\circ \sim 60^\circ$ 、特に $0^\circ \sim 40^\circ$ 程度)の重合体を意味する。接触角とは、室温で、重合体面上の水滴の広がり方が停止した状態で、水滴の表面と重合体面との交点において、水滴に対する接線と重合体面との間の角度である。

【0052】有機多孔質層において、平均孔径は、 $0.1 \sim 5 \mu m$ (例えば、 $0.1 \sim 5 \mu m$ )、好ましくは、 $0.1 \sim 3 \mu m$ 程度である。平均孔径が $0.1 \mu m$ 未満では、インクが空孔に吸収されにくく、乾燥性、インク定着性、及び画像の耐久性が低下し、 $5 \mu m$ を超えると画像の鮮明性や塗膜の強度などが低下する虞がある。

【0053】なお、有機多孔質層の平均孔径より、前記無機多孔質層の平均孔径を大きくすると、インク受像シートの表面において速やかに乾燥状態が得られると共に、画像の鮮明性を向上できる。このような場合、無機多孔質層の平均孔径は、例えば、 $3 \sim 15 \mu m$ 、好ましくは $5 \sim 10 \mu m$ 程度であり、有機多孔質層の平均孔径は、例えば、 $0.1 \sim 2 \mu m$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \mu m$ 程度である。

【0054】また、有機多孔質層において、空孔率は $20 \sim 70\%$ 、好ましくは $30 \sim 60\%$ 程度である。空孔率が $20\%$ 未満では、インク吸収性が低下し、インクが無機多孔質層へスムーズに移行しない虞が生じ、 $70\%$ を超えると有機多孔質層の強度が低下する虞がある。

【0055】有機多孔質層の膜厚は、例えば、 $1 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $1 \sim 100 \mu m$ 、さらに好ましくは $3 \sim 50 \mu m$ (例えば、 $5 \sim 50 \mu m$ )程度である。膜厚が小さすぎると強度が不十分となり、膜厚が大きすぎると、画像の鮮明性が低下する虞がある。

(7)

特開2002-29145

11

【0056】無機多孔質層と有機多孔質層との厚みの比は、例えば、前者/後者=0.5/1~10/1、好ましくは1/1~5/1、さらに好ましくは1/1~3/1程度である。

【0057】前記無機多孔質層及び/又は有機多孔質層には、耐水性を付与するために、架橋剤を添加してもよく、硬化反応を促進するために、硬化剤（硬化触媒又は硬化促進剤）を添加してもよい。

【0058】多孔質層を構成する樹脂がヒドロキシル基を有する場合、架橋剤としては、カルボキシル基又は酸無水物基を有する化合物（多価カルボン酸又はその酸無水物など）、アルデヒド化合物、エポキシ化合物、窒素含有化合物（尿素樹脂、グアミン樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシアルキレン型ジアミン又はポリアミン（すなわち、ポリエーテル型ジアミン又はポリアミン）などの脂肪族、脂環族、芳香族ジアミン又はポリアミンなど）、アクリルアミド化合物、イソシアネート化合物（ポリイソシアネート、ブロック型ポリイソシアネートなど）、金属化合物（ホウ酸又はホウ酸塩（硼砂など）、ジルコニウム化合物（例えばハロゲン化物、硫酸などの無機酸や酢酸などの有機酸との塩など）、チタニウム化合物（例えば、テトラエトキシチタネートなどのアルコキシドなど）、アルミニウム化合物（例えば、トリメトキシアルミニートなどのアルコキシドなど）、リン化合物（例えば、垂リン酸エステル、ビスフェノールA変性ポリリン酸など）、シランカップリング剤（アルコキシ基、グリシジル基などの反応性官能基を有するシリコン化合物）など）などが使用でき、多価カルボン酸又はその酸無水物、金属化合物などが好ましい。これらの架橋剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0059】前記硬化剤としては、例えば、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、酸性化合物、酸性リン酸エステル、前記酸性リン酸エステルとアミンの混合物または反応物が挙げられる。これらの硬化剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0060】硬化剤の使用量は、硬化性を促進できる範囲、例えば、固形分換算で、無機多孔質層及び/又は有機多孔質層を構成する樹脂成分100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部程度である。

【0061】無機多孔質層及び/又は有機多孔質層は、必要に応じて、染料固着剤を含有してもよい。また、無機多孔質層及び/又は有機多孔質層を染料固着剤で処理（含浸、浸漬など）してもよい。染料固着剤を用いると、例えば、染料インクを使用しても、染料の定着性、画像の鮮明性及び画像の耐久性を向上できる。染料固着剤（高分子染料固着剤）は、通常、分子中にカチオ

12

ン基（特に、グアニジル基や第4級アンモニウム塩型の強いカチオン基）を有している。染料固着剤は水溶性であってもよい。染料固着剤としては、特開平10-264511号公報に開示されている染料固着剤、例えば、ジシアン系固着剤、ポリアミン系固着剤、ポリカチオン系固着剤などが利用できる。

【インク受像シートの製造方法】本発明のインク受像シートは、基材の少なくとも一方の面に、無機粉粒体とバインダー樹脂とを含む塗布液を塗布して、無機多孔質層を形成し、この無機多孔質層上に有機多孔質層の構成成分を含む樹脂溶液を塗布し、相分離により有機多孔質層を形成することにより製造できる。

【0062】無機多孔質層は、バインダー樹脂と無機粉粒体とを含む塗布液を、適当な溶媒（水、水溶性であってもよい親水性溶媒、疎水性溶媒又はこれらの混合溶媒）を用いて調製し、基材フィルム上の少なくとも一方の面にこの塗布液を塗布し、必要により乾燥させることにより形成できる。

【0063】無機多孔質層を構成する成分を含む塗布液の濃度は、特に制限されないが、例えば、0.1~30重量%、好ましくは1~20重量%、さらに好ましくは3~15重量%程度の範囲から選択できる。

【0064】無機多孔質層上の有機多孔質層は、マイクロ相分離法、例えば、有機多孔質層を構成する樹脂の良溶媒溶液を流延又は塗布し、前記樹脂に対する貧溶媒に浸漬する湿式相分離法で製造することも可能であるものの、乾式相転換法、すなわち、有機多孔質層を構成する樹脂と、この樹脂に対する良溶媒と、前記樹脂に対する貧溶媒とを含む均一なドープを、基材の少なくとも一方の面に形成された無機多孔質層上に流延又は塗布し、溶媒を蒸発させてマイクロ相分離を生じさせることにより製造できる。このような乾式相転換による有機多孔質層の製造は、例えば、特開平11-71476号公報を参照できる。このような乾式相転換法では、良溶媒よりも沸点の高い溶媒（高沸点溶媒）を貧溶媒として使用することが肝要である。

【0065】上記乾式相分離プロセスにおいて、有機多孔質層の孔径を制御するには、良溶媒と貧溶媒の選定が重要である。

【0066】良溶媒としては、樹脂の種類などに応じて、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンなどのC<sub>3</sub>~<sub>5</sub>ジアルキルケトン、シクロヘキサノンなど）、エステル類（ギ酸エチルなどのギ酸C<sub>1</sub>~<sub>4</sub>、アルキルエステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸C<sub>1</sub>~<sub>4</sub>、アルキルエステル、プロピオン酸エチル、乳酸エチルなど）、エーテル類（1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなどの環状又は鎖状C<sub>2</sub>~<sub>6</sub>エーテル）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロ



(8)

特開2002-29145

13

ソルブ、ブチルセロソルブなどの $C_{1-4}$ アルキルセロソルブ)、セロソルブアセテート類(メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどの $C_{1-2}$ アルキルセロソルブアセテート)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(塩化メチレン、塩化エチレンなど)、アミド類(ホルムアミド、アセトアミドなどのアシルアミド類、 $N$ -メチルホルムアミド、 $N$ -メチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミドなどのモノ又はジ $C_{1-4}$ アシルアミド類)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなどのジ $C_{1-2}$ アルキルスルホキシド)、ニトリル類(アセトニトリル、クロロアセトニトリル、プロピオンニトリル、ブチロニトリルなど $C_{1-4}$ アルキルニトリル、ベンゾニトリルなど)、有機酸類(辛酸、酢酸、プロピオン酸など)、有機酸無水物(無水マレイン酸、無水酢酸など)、およびこれらの混合物から選択できる。良溶媒は、ニトロ化合物(ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロプロパンなど)、低級アルコール類(メタノール、エタノールなどの $C_{1-4}$ アルコール、ジアセトンアルコールなど)を含んでいてもよい。

【0067】良溶媒は樹脂の種類に応じて選択できる。例えば、セルロース誘導体の好ましい良溶媒には、アセトンなどの $C_{3-4}$ ジアルキルケトン類(特にアセトン、メチルエチルケトン)、酢酸エチルなどの酢酸 $C_{1-4}$ アルキルエステル類(特に酢酸メチル、酢酸エチル)、ジオキサン、ジメトキシエタンなどの環状又は鎖状 $C_{4-6}$ エーテル類、 $C_{1-4}$ アルキルセロソルブ類(特にメチルセロソルブ、エチルセロソルブ)、 $C_{1-4}$ アルキルセロソルブアセテート類(特にメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート)およびこれらの混合溶媒などが含まれる。セルロース誘導体がセルロースアセテートである場合、特に好ましい良溶媒には少なくとも $C_{3-4}$ ジアルキルケトン類(特にアセトン)、 $C_{1-2}$ アルキルセロソルブ類(中でもメチルセロソルブ)などを含む溶媒が含まれる。

【0068】ビニル系重合体のうち(メタ)アクリル酸系重合体の好ましい良溶媒には、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンなどの $C_{3-4}$ ジアルキルケトン、シクロヘキサノンなど)、エステル類(辛酸エチルなどの辛酸 $C_{1-4}$ アルキルエステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸 $C_{1-4}$ アルキルエステル、プロピオン酸エチル、乳酸エチルなど)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(塩化メチレン、塩化エチレンなど)、アミド類( $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミドなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシドなど)、エーテル類(テトラヒドロフラン、1、4-ジオキサンなどの環状エーテルなど)およびこれらの混合溶媒などが含まれ

る。

【0069】良溶媒の沸点は、35~200℃(例えば、35~180℃)、好ましくは35~170℃(例えば、35~160℃)、さらに好ましくは40~160℃(例えば、40~125℃)程度の範囲から選択でき、通常、35~150℃(例えば、35~130℃)程度である。良溶媒は、その蒸気圧が200mmHgになる温度が、10~70℃、好ましくは10~50℃程度である。

【0070】良溶媒とは、樹脂に対する溶解性がないか、又は溶解性の低い溶媒を意味し、前記良溶媒よりも沸点が高ければいずれの溶媒も使用できる。そのため良溶媒の種類は、特に制限されない。良溶媒としては、例えば、エステル類(辛酸アミル、辛酸イソアミルなどの辛酸 $C_{1-6}$ アルキルエステル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ヘキシル、酢酸オクタール、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-エトキシブチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸3-メトキシブチルなどの $C_{1-4}$ アルコキシ基を有していてもよい $C_{2-6}$ 脂肪族カルボン酸 $C_{1-6}$ アルキルエステル(例えば、 $C_{1-4}$ アルコキシ基を有していてもよい酢酸 $C_{1-6}$ アルキルエステル)、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピルなどの安息香酸 $C_{1-4}$ アルキルエステル類)、アルコール類(シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、シクロオクタノールなどの $C_{3-6}$ アルキル基が環状していてもよい $C_{3-6}$ シクロアルカノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコールなどの $C_{5-6}$ アルコール類、2-ブトキシエタノール、3-ブトキシブチルアルコールなどの $C_{2-6}$ アルコキシ $C_{1-4}$ アルコール類、フルフリルアルコールなどの複素環式アルコールなど)、ケトン類(メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2、6-ジメチル-4-ヘプタノンなどの $C_{5-7}$ ジアルキルケトン(特に $C_{5-6}$ ジアルキルケトン)、アセトニルアセトン、アセトフェノンなど)、エーテル類(メチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ジブチルエーテル、ベンジルエチルエーテルなどの $C_{7-10}$ エーテル)、脂肪族炭化水素類(ヘキサン、オクタン、ノナン、デカンなどの $C_{6-10}$ 脂肪族炭化水素類)およびこれらの混合物が例示できる。

【0071】セルロース誘導体の好ましい良溶媒には、エステル類(辛酸 $C_{1-6}$ アルキルエステル、安息香酸 $C_{1-4}$ アルキルエステルなど)、 $C_{3-6}$ シクロアルカノール、 $C_{3-6}$ ジアルキルケトンおよび $C_{7-10}$ エーテルから選択された少なくとも一種の溶媒、特に少なくとも $C_{3-6}$ シクロアルカノール(中でもシクロヘキサノール類)を含む溶媒が含まれる。シクロヘキサノール類には、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノールなどのモノ又はジ $C_{1-4}$ ア



(9)

特開2002-29145

15

ルキル置換体が含まれる。

【0072】アクリロニトリル系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、ポリスルホン系重合体の好ましい溶媒には、 $C_{1-10}$ アルコキシ基を有していてもよい酢酸アルキルエステル(酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシベンチルなどの酢酸 $C_{1-10}$ アルコキシ $C_{1-10}$ アルキルエステルなど)、2-ブトキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノールなどの $C_{1-10}$ アルコキシ $C_{1-10}$ アルキルアルコール、ケトン類(メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、メチルイソペンチルケトンなどの $C_{4-10}$ ジアルキルケトン、アセトニルアセトン、アセトフェノン)などが含まれる。

【0073】溶媒の沸点は、通常、100～230℃、好ましくは120～200℃程度である。溶媒は、通常、前記良溶媒よりも20℃以上(20～60℃程度)、好ましくは30～50℃程度高い沸点を有している。溶媒は、その蒸気圧が200mmHgになる温度が50～200℃、好ましくは70～150℃程度である。

【0074】良溶媒及び溶媒のそれぞれの蒸気圧が200mmHgになる温度の差は、50～200℃、好ましくは70～150℃程度である。

【0075】良溶媒と溶媒との割合は、樹脂の均一溶液を形成できる限り特に制限されず、通常、良溶媒100重量部に対して溶媒1～200重量部(例えば、2～200重量部)、好ましくは3～180重量部(例えば、5～180重量部)、さらに好ましくは5～170重量部(例えば、10～170重量部)程度であり、通常、5～150重量部程度である。

【0076】さらに、ドープ液の樹脂の含有量は、樹脂(重合体)の重合度などに応じて選択でき、例えば、3～30重量%、好ましくは3～25重量%、特に3～20重量%(例えば、3～15重量%)程度である。

【0077】ドープ液は、樹脂5～30重量%程度の良溶媒溶液100重量部に対して、溶媒5～170重量部程度を含んでいる。ドープ液は、好ましくは、樹脂5～20重量%(特に5～15重量%)程度の良溶媒溶液100重量部に対して、析出を抑制しつつ、溶媒5～170重量部(好ましくは5～150重量部)程度を添加することにより調製できる。

【0078】前記ドープ液及び無機多孔質層を構成する成分を含む塗布液は、慣用の塗延又は塗布方法、例えば、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーター、シルクスクリーンコーター法などにより、基材又は無機多孔質層上に塗延又は塗布される。

【0079】塗布されたドープ液を乾燥する乾燥工程では、沸点の低い良溶媒が優先的に蒸発する。この良溶媒

16

の蒸発の進行に伴い、ドープ液中の樹脂の溶解性が低下し、樹脂はミセル(ゲル相)を形成して溶媒相と相分離する。さらに乾燥が進むと、ミセルが接触し網目構造が形成され、溶媒の蒸発の完了により、有機多孔質層が形成される。

【0080】塗布されたドープ液は、一般で乾燥でき、乾燥工程における乾燥温度は、例えば、50～150℃、好ましくは80～130℃程度であり、乾燥時間は、例えば、2秒～30分、好ましくは1～10分程度である。また、ドープ液は、先ず低温で乾燥して、沸点の低い良溶媒を蒸発させ(例えば、実質的に沸点の低い良溶媒の蒸発を完了させ)、次いで高温での乾燥により残存する溶媒の蒸発を行う二段階乾燥を行ってもよい。このような二段階による乾燥方法は、例えば、特開平11-71476号公報を参照できる。

【0081】無機多孔質層及び又は有機多孔質層を構成する塗布液(又はドープ)には、これらの多孔質層の特性を損なわない範囲で慣用の添加剤、例えば、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、滑剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など)、帯電防止剤、アンチブロッキング剤などを添加してもよい。

【0082】前記乾式相転換により無機多孔質層上に有機多孔質層を形成すると、インク吸収性、インク定着性、及び耐水性などの特性に優れたインク受像シートを高い生産性で製造することができる。

【0083】前記製造方法により得られたインク受像シートは、インク吸収性、インク定着性及び耐水性に優れ、画像の鮮明性(印字品質)が良好であり、インクの小滴を飛翔させて記録するインクジェット方式による記録用シートとして有用であるが、オフセット印刷、フレキソ印刷などの印刷用シート(特に水性インキ用シート)などとしても利用できる。また、基材や無機多孔質層の透明性が高い場合には、オーバーヘッドプロジェクター(OHP)用のシートとしても利用できる。

【0084】

【発明の効果】本発明のインク受像シートは、基材と、この基材の少なくとも一方の面に形成された無機多孔質層と、この無機多孔質層上の有機多孔質層とで構成するため、インク吸収性、インク定着性、耐水性及び印字性に優れ、画像の耐久性を向上できるとともに、染料インク又は顔料インクを用いて印字しても、高品質の画像を形成できる。

【0085】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0086】実施例及び比較例で得られたインク受像シートにおける平均孔径、空孔率、耐水性、印字性及びインク吸収性は、以下のようにして評価した。

【0087】なお、画像形成にはインクジェットプリン

(10)

特開2002-29145

17

ター(ENCAD製、NOVAJET・PRO)を使用し、実施例及び比較例で得られた記録用シートに、顔料タイプ水性インク(イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各々の色)をベタで印刷し、記録画像を形成した。

【平均孔径および空孔率】<多孔質層>倍率5000倍で撮影した電子顕微鏡表面写真において、3箇所の所定面積(2cm×2cm)を画像処理装置で処理し、電子顕微鏡表面写真の各孔を真円として孔径を測定し、平均することにより平均空孔率を求めた。

【0088】空孔率(%)は、計算式(孔の全面積/測定面積)×100により算出した。

【0089】<多孔質インク吸収層>倍率200倍で撮影した電子顕微鏡表面写真において、3箇所の所定面積(2cm×2cm)を画像処理装置で処理し、電子顕微鏡表面写真の各孔を真円として孔径を測定し、平均することにより平均空孔率を求めた。

【0090】空孔率(%)は、多孔質層の計算と同様とした。

【耐水性】25℃にて十分に水を含んだ綿棒で印字部を10往復こすり、下記の基準で印字部を目視で評価した。

【0091】

- ◎ 印字部が完全に残っている
- 印字部に滲みが認められる
- × 印字部が残っていない

【印字性】印字した画像形成部を下記の基準で、目視で評価した。

【0092】

- ◎ 滲みがなく、画像が鮮明である
- やや滲みを生ずる
- × 滲みを激しく生ずる

【インク吸収性】印字した後、一定時間ごとに印字部にPPC用コピー紙を載せ、コピー用紙の上から過重(250g/cm<sup>2</sup>(2.45×10<sup>4</sup>Pa))を10秒間かけた後、コピー用紙を剥がし、インクの裏移りの程度を目視で判断し、裏移りが認められなくなるまでの時間を基準にしてインク吸収性を評価した。

【0093】◎ 裏移りが認められなくなるまでの時間が1分以内である

○ 裏移りが認められなくなるまでの時間が3分以内である

× 裏移りが認められなくなるまでの時間が5分以内である

実施例1

ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(ICジャパン(株)製、「メリネックス339」、厚さ75μm)上に、変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製、「OKS7158G」、けん化度88%)5重量%の水溶液100重量部に対し、粒径1μmの酸化アルミニウム粒子100重量部を添加した塗布液

18

を、乾燥後の厚みが20μmとなるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、無機多孔質インク吸収層を得た。この無機多孔質インク吸収層の平均空孔率は、7.1μmであり、空孔率は60.2%であった。

【0094】次いで、酢酸セルロース(平均酢化度:55、粘度平均重合度:250)10重量%のアセトン溶液100重量部にシクロヘキサノール100重量部を添加した塗布液を、有機多孔質層の厚みが10μmになるよう塗布し120℃で5分間乾燥した。得られたインク受像シートにおいて、有機多孔質層の空孔率は51.1%であり、表面の平均空孔率は1.2μmであった。

【0095】実施例2

実施例1と同様のPETフィルム上に、カチオン性ウレタンエマルジョン(三洋化成(株)製、「パーマリンUC-201」)10重量%の水溶液100重量部に対し、粒径1μmの酸化アルミニウム粒子70重量部を添加した塗布液を、乾燥後の厚みが20μmとなるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、無機多孔質インク吸収層を得た。この無機多孔質インク吸収層の平均空孔率は、6.3μmであり、空孔率は55.8%であった。

【0096】次いで、アクリロニトリル(AN)-ビニルピロリドン(VP)共重合体(DUY、AN/VP=0.98/0.02モル比、ダイセル化学工業(株)製)10重量%のN、N-ジメチルホルムアミド溶液100重量部に、よく攪拌しながら酢酸3-メトキシブチル15重量部を添加して作製した塗布液を、有機多孔質層の厚みが10μmになるよう塗布し、70℃-90%RHの条件で1.5分乾燥した後、120℃で3分間乾燥した。得られたインク受像シートにおいて、有機多孔質層の空孔率は、47.8%であり、表面の平均空孔率は0.3μmであった。

【0097】比較例1

実施例1と同様のPETフィルム上に、変性ポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製、「OKS7158G」、けん化度88%)18重量%の水溶液100重量部に対し、マレイン酸2重量部を添加した塗布液を、乾燥後の厚みが20μmとなるように塗布し、120℃で3分間乾燥させた。

【0098】比較例2

塗布液を酢酸セルロース(平均酢化度:55、粘度平均重合度:250)10重量%のアセトン溶液とする以外は、実施例1と同様にした。得られたインク受像シートの表面は、孔を有しない透明な層であった。

【0099】比較例3

実施例1と同様のPETフィルム上に、酢酸セルロース(平均酢化度:55、粘度平均重合度:250)10重量%のアセトン溶液100重量部にシクロヘキサノール100重量部を添加した塗布液を、多孔質層の厚みが10μmになるよう塗布し120℃で5分間乾燥した。得られたインク受像シートにおいて、多孔質層の空孔率は

(11)

特開2002-29145

19

29

51. 1%であり、表面の平均孔径は1.2  $\mu\text{m}$ であった。

【0100】

【表1】

表1

	耐水性	印字性	インク吸収性
実施例1	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎
比較例1	×	○	○
比較例2	×	×	×
比較例3	◎	×	○

\*表1から明らかなように、実施例のインク受像シートを用いると、耐水性、印字性、インク吸収性が良好である。これに対して、比較例1のインク受像シートは、シートの構成が多孔質でないため、インク吸収性、耐水性が劣っている。比較例2のインク受像シートを用いると、多孔質膜が形成されていないため、全ての項目において劣っている。また、比較例3のインク受像シートでは、インクを受容するだけの厚みを有していないため、にじみを激しく呈し、印字性が悪い。

10

\*

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FB01 FB02 FB03

FC06

2H086 BA01 BA13 BA15 BA19 BA33

BA35 BA36 BA41